

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
5 juin 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/046033 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08F 293/00, 297/02, A61K 7/06, 7/043, 7/48

(74) Mandataire : POULIN, Gérard; c/o Brevaux, 3, rue du  
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/04068

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
27 novembre 2002 (27.11.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :  
01/15438 29 novembre 2001 (29.11.2001) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
L'OREAL [FR/FR]; Société Anonyme, 14, rue Royale,  
F-75008 Paris (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : MOUGIN,  
Nathalie [FR/FR]; 18, rue Titon, F-75011 Paris (FR).  
VICIC, Marco [FR/FR]; 102, bis avenue du Général  
Leclerc, F-94360 Bry / Marne (FR). CAZENEUVE, Co-  
lette [FR/FR]; 35, rue Malar, F-75007 Paris (FR). LION,  
Bertrand [FR/FR]; 3 rue Monsieur le Prince, F-95270  
Luzarches (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: BLOCK ETHYLENE COPOLYMERS, COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING SAME, AND USE THEREOF  
IN COSMETICS

(54) Titre : COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES, COMPOSITIONS COSMETIQUES LES CONTENANT, ET  
UTILISATION DE CES COPOLYMERES EN COSMETIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a linear block ethylene copolymer, comprising: at least two blocks having different glass transition temperatures ( $T_g$ ); at least one of said blocks having a glass transition temperature not less than 20 °C; said polymer having further mechanical parameters which fulfill at least one among the following three conditions: a YOUNG modulus  $E$ , such that  $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2000 \text{ MPa}$ ; a rupture strain  $\epsilon_r$ , such that  $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ ; a rupture strain energy  $W_r$ , such that  $0.1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < W_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ . The invention also concerns a cosmetic composition comprising said polymer. The copolymer enables to enhance hair styling power and maintenance of hair lacquer, increase adhesion and wear resistance of nail varnish and improve maintenance of a make-up compositions without making them tacky.

(57) Abrégé : Copolymère éthylénique séquencé, linéaire, comprenant : au moins deux séquences présentant des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes; au moins une de ces séquences ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C; ledit polymère ayant, en outre, des paramètres mécaniques qui satisfont à au moins l'une parmi les trois conditions suivantes : un module d'YOUNG  $E$ , tel que :  $500 \text{ MPa} < E \leq 2000 \text{ MPa}$ ; une déformation à la rupture  $\epsilon_r$ , telle que :  $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ ; une énergie de déformation à la rupture  $w_r$ , telle que :  $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ . Composition cosmétique comprenant ledit polymère. Le copolymère permet d'améliorer le pouvoir coiffant et la tenue d'une laque de cheveux, d'augmenter l'adhérence et la résistance à l'usure d'un vernis à ongles et d'améliorer la tenue d'une composition de maquillage sans que les compositions soient collantes.

WO 03/046033 A1

COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES,  
COMPOSITIONS COSMETIQUES LES CONTENANT,  
ET UTILISATION DE CES COPOLYMERES EN COSMETIQUE

5

DESCRIPTION

La présente invention a trait à de nouveaux polymères de structure spécifique de type copolymères éthyléniques séquencés.

10

La présente invention concerne, en outre, une composition, notamment cosmétique ou pharmaceutique, en particulier une composition capillaire, comprenant ledit polymère de structure spécifique.

15

L'invention a également trait à l'utilisation de ces polymères en cosmétique pour le traitement de la peau, des ongles ou des cheveux.

20

De nombreuses compositions et en particulier les compositions capillaires, dites compositions de « hair styling », qui se présentent sous la forme de nébulisats (« spray »), de gels ou de mousses contiennent des résines ou polymères.

25

Il s'agit, en particulier, de polymères acryliques ayant des températures de transition vitreuse (Tg) élevés, tels que ceux décrits dans le document FR-A-2 439 798.

30

De tels polymères, apportent, notamment en coiffure, un maintien de la coiffure, mais ils présentent l'inconvénient d'une trop grande friabilité, ce qui ne permet pas une bonne tenue dans le temps de la coiffure.

Dans le cas des vernis, les polymères ne résistent pas aux chocs.

Pour résoudre les problèmes posés par ces polymères, on utilise, en outre, dans les compositions cosmétiques, des plastifiants, afin d'abaisser la température de transition vitreuse. Mais, alors, les polymères tendent à présenter des effets de « collants » ou, dans le cas du coiffage, une diminution du « coiffant ».

Il existe donc un besoin pour un polymère, qui, lorsqu'il est inclus dans une composition, en particulier une composition cosmétique, fasse en sorte que cette composition ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des compositions de l'art antérieur.

Il existe, en particulier, un besoin pour un polymère et une composition le contenant, qui présente une combinaison optimale des propriétés de rigidité et de « collant ».

Ainsi, une composition capillaire comportant le polymère doit permettre d'obtenir plus de tenue, tout en conservant un effet naturel.

Dans le cas d'un traitement des ongles, comportant l'application d'un film protection brillant, dans le but de résister aux agressions mécaniques, un tel film protecteur, qui contient le polymère, doit être capable de résister de manière excellente à l'abrasion mécanique.

Dans le cas d'un traitement de la peau, le maquillage, mis en œuvre, et qui inclut le polymère,

doit adhérer à la peau, sans tirer celle-ci et tout en étant confortable.

Dans tous les cas et quelle que soit la composition dans laquelle se trouve utilisé le polymère, il est nécessaire que ce dernier donne un  
5 produit non collant au toucher.

Le but de la présente invention est de fournir un polymère qui réponde, entre autres, aux besoins, critères et exigences cités plus haut et qui  
10 résolve les problèmes des polymères de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à la présente invention, par un copolymère éthylénique, séquencé, linéaire comprenant :

- au moins deux séquences présentant des  
15 températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes ;
- au moins une de ces séquences ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure ou égale à 20°C ;

ledit copolymère ayant, en outre, des  
20 paramètres mécaniques qui satisfont à au moins l'une parmi, les trois conditions suivantes :

- un module d'YOUNG  $E$ , tel que :  
 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$  ;
- une déformation à la rupture  $\varepsilon_r$ , telle que :  
25  $5 \% \leq \varepsilon_r \leq 50 \%$  ;
- une énergie de déformation à la rupture  $w_r$ , telle que :  $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ .

Avantageusement, le copolymère, selon l'invention, a des paramètres mécaniques qui satisfont  
30 au moins à deux des conditions édictées ci-dessus, ainsi le copolymère, selon l'invention, a par exemple :

- un module d'YOUNG  $E$ , tel que :  
 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$  ;
- une déformation à la rupture  $\epsilon_r$ , telle que :  
 $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ .

5 Ou bien le copolymère, selon l'invention a :

- un module d'YOUNG  $E$ , tel que :  
 $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$  ; et
- une énergie de déformation à la rupture  $w_r$ , telle que :  
10  $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ .

Ou bien le copolymère selon l'invention a :

- une déformation à la rupture  $\epsilon_r$ , telle que :  
 $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$  ; et
- une énergie de déformation à la rupture  $w_r$ ,  
15 telle que :  $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ .

De préférence, le copolymère, selon l'invention, satisfait à la fois aux trois conditions édictées, quant à ses paramètres mécaniques, indiquées ci-dessus.

20 L'invention a également pour objet les compositions cosmétiques comprenant lesdits copolymères éthyléniques, séquencés, linéaires.

Lorsqu'ils sont incorporés dans de telles compositions, les copolymères présentant la structure  
25 spécifique, selon l'invention, permettent d'obtenir des propriétés, ou plutôt une combinaison de propriétés extrêmement intéressantes, qu'il n'était pas possible d'obtenir avec les polymères de l'art antérieur.

De manière générale, les polymères ont une  
30 combinaison optimale de rigidité et de caractère non collant et ils conduisent ainsi à des compositions ou

systèmes ayant notamment des résistances mécaniques, des résistances à l'usure et des tenues dans le temps améliorées, et une fragilité réduite, tout en n'étant pas collants.

5                   Ainsi, lorsque les copolymère, selon l'invention, sont utilisés dans des compositions pour le traitement de la chevelure, telles que des laques, ils apportent plus de tenue dans le temps. Ils sont moins fragiles qu'une laque classique et simultanément  
10 ils ne sont pas collants.

Dans les vernis à ongles, le vernis comprenant le copolymère selon l'invention, a une résistance à l'usure supérieure et ne colle pas.

Dans les produits de maquillage, comme les  
15 rouges à lèvres ou les fonds de teint, le maquillage présente une bonne tenue sur les lèvres ou la peau, sans laisser de sensation de collant.

L'invention concerne également un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières  
20 kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'invention.

L'invention concerne donc en outre l'utilisation des copolymères selon l'invention pour améliorer le pouvoir coiffant et la tenue d'une laque  
25 pour cheveux, l'utilisation des copolymères pour améliorer l'adhérence et la résistance à l'usure d'un vernis à ongles et enfin l'utilisation des copolymères pour augmenter l'adhérence d'une composition de maquillage.

Les copolymères, selon l'invention, apportent donc une solution aux problèmes posés par les polymères de l'art antérieur.

Les propriétés avantageuses inattendues des  
5 copolymères spécifiques de l'invention, qui sont fondamentalement des copolymères linéaires, proviennent notamment de la nature spécifique des séquences qui les constituent, qui sont définies par des températures de transition vitreuse particulières.

10 Rien ne laissait supposer dans l'art antérieur qu'en mettant en œuvre un copolymère spécifiquement linéaire, en fixant des conditions de Tg définies pour les séquences constituant le copolymère, et en plaçant dans des plages spécifiques pour au moins  
15 un paramètre mécanique définissant ce copolymère, on pourrait parvenir, selon l'invention, à obtenir une combinaison de propriétés excellentes pour ce copolymère.

Sans vouloir être lié par aucune théorie, les  
20 propriétés avantages du copolymère selon l'invention proviendraient du fait que, d'une part, il est linéaire, et que, d'autre part, la nature des séquences est spécifiquement choisie de façon à favoriser la séparation des phases entre les séquences et donc,  
25 entre autres, à contrôler de manière optimale la rigidité et le collant du copolymère.

De manière plus précise, les copolymères selon l'invention sont des copolymères blocs. On entend généralement par ces termes que les copolymères sont  
30 constitués de séquences ou blocs accrochés les uns aux autres de façon covalente.

En outre, deux séquences successives sont de natures différentes. Par contre, deux séquences non successives peuvent être de même nature. Chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère, celui-ci pouvant à son tour être statistique ou alterné.

Les copolymères de l'invention sont définis comme étant des copolymères éthyléniques. Cela signifie que les monomères dont sont issus les séquences ou blocs constituant le copolymère sont des monomères à double liaison insaturée carbone-carbone de type éthylénique.

En outre, spécifiquement, le copolymère, selon l'invention, est un copolymère linéaire. Cela signifie que l'invention n'entend pas couvrir les copolymères ayant une structure non linéaire, par exemple ramifiée, en étoile, greffée, ou autre. Le caractère linéaire des copolymères de l'invention est important pour communiquer aux compositions le contenant, les propriétés avantageuses décrites plus haut.

Avantageusement, le copolymère est un polymère filmogène, c'est-à-dire qu'il est apte à lui seul, ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, à la température allant de 20°C à 30°C, à former un film continu (vu à l'œil nu) et adhérent sur un support kératinique.

Selon l'invention, le copolymère comprend au moins deux séquences ou blocs qui ont des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes, et, en outre, au moins une parmi ces séquences ou blocs du copolymère



a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C.

La température de transition vitreuse  $T_g$  étant un paramètre essentiel pour définir les séquences  
5 du copolymère de l'invention et, par voie de conséquence, le copolymère de l'invention, il est important d'indiquer que les températures de transition vitreuse des séquences des copolymères utilisés dans la présente invention sont mesurées par analyse  
10 enthalpique différentielle (DSC, « Differential Scanning Calorimetry », en anglais) pour le polymère sec, à une vitesse de chauffe de 10°C/minute.

Le polymère selon l'invention est en outre défini par des paramètres mécaniques : module d'YOUNG,  
15 ou rigidité  $E$ , déformation à la rupture  $\epsilon_r$ , énergie de déformation à la rupture  $w_r$  dont au moins un se trouve dans une plage spécifique.

Il est donc fondamental de définir les méthodes selon lesquelles sont déterminées ces trois  
20 paramètres mécaniques.

Tout d'abord, il y a lieu de préciser que ces paramètres concernent un film obtenu par séchage d'une solution du copolymère dans le solvant approprié audit copolymère, par exemple l'éthanol, à température  
25 ambiante et à un taux d'humidité relative de 50 %.

Au sens de la présente invention, on entend par film obtenu par séchage à température ambiante et à un taux d'humidité relative de 50 %  $\pm$  5 %, un film obtenu par séchage à 22 + ou - 2°C après un temps de  
30 séchage de 2 jours, la quantité de solution étant

adaptée pour obtenir dans une matrice en téflon, un film d'épaisseur de  $250 +$  ou  $- 50 \mu\text{m}$ .

Au sens de la présente invention, le module d'YOUNG  $E$ , la déformation à la rupture ( $\epsilon_r$ ) et l'énergie  
5 de déformation à la rupture ( $w_r$ ) sont définis aux moyens des essais décrits ci-après. Pour effectuer les essais de traction, le film est découpé en éprouvettes de forme haltère, de longueur utile  $33 \pm 1 \text{ mm}$  et de largeur utile  $6 \text{ mm}$ . La section ( $S$ ) de l'éprouvette est  
10 alors définie comme :  $S = \text{largeur} \times \text{épaisseur} (\text{mm}^2)$  ; cette section ( $S$ ) sera utilisée pour le calcul de la contrainte.

Les essais sont réalisés sur un appareil de traction équipé d'un extensomètre optique pour la  
15 mesure du déplacement et commercialisé sous l'appellation Lloyd® LR5K ou commercialisé sous l'appellation Zwick® Z010. Les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions de températures et d'humidité que pour le séchage, c'est-à-dire une température de  
20  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  et un taux d'humidité de  $50 \pm 5 \%$ .

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de déplacement de  $2 \text{ mm/mn}$ .

On impose donc une vitesse de déplacement et on mesure simultanément la longueur ( $L$ ) de l'éprouvette  
25 et la force  $F$  nécessaire pour imposer cette longueur. C'est à partir de ces données  $L$  et  $F$  que l'on détermine les paramètres contrainte  $\sigma$  et déformation  $\epsilon$ .

La distance ( $L$ ) est mesurée avec un extensomètre optique à l'aide de pastilles adhésives  
30 placées sur l'éprouvette haltère. La distance initiale

entre ces deux pastilles définit la longueur utile  $L_0$  utilisée pour le calcul de la déformation  $\varepsilon$ .

Il est ainsi obtenu une courbe contrainte  $\sigma (= F/S)$  en fonction de la déformation  $\varepsilon (= (L/L_0) \cdot 100)$ ,  
 5 l'essai étant conduit jusqu'à rupture de l'éprouvette.

La déformation à la rupture  $\varepsilon_r$  est la déformation maximale de l'échantillon avant le point de rupture (en %).

L'énergie à rupture  $w_r$  en  $J/m^3$  est définie  
 10 comme la surface sous cette courbe contrainte/déformation telle que :

$$W = \left( \int_0^{L_{\max}} F dL \right) / (L_0 \times S),$$

15 formule dans laquelle  $L_0$  est en mètre, et  $S$  est en  $m^2$ .

Enfin,  $E$  correspond à la pente de la courbe  $\sigma = f(\varepsilon)$  dans la partie linéaire de la courbe.

Les copolymères de l'invention, outre les conditions relatives aux  $T_g$  de leurs séquences sont  
 20 donc définis par un module d'YOUNG ou rigidité  $E$ , qui est donné en MPa et qui correspond à la pente de la courbe  $\sigma = f(\varepsilon)$ , considérée dans la partie linéaire de cette courbe (début de l'essai).

Selon l'invention,  $E$  satisfait à la relation  
 25  $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$ , de préférence  
 $600 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$ , et de préférence encore  
 $800 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$ .

Ou bien les copolymères de l'invention sont définis par une déformation à la rupture  $\varepsilon_r$  qui est

donnée en % et qui correspond à la déformation maximale de l'échantillon de copolymère avant le point de rupture.

Selon l'invention,  $\epsilon_r$  satisfait à la relation  
5  $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ , de préférence  $8 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ , de préférence encore  $10 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ .

Ou bien encore les copolymères de l'invention sont définis par une énergie de déformation à la rupture  $w_r$  qui est donnée en  $J/m^3$  et qui correspond à  
10 l'énergie totale absorbée par unité de volume de l'échantillon jusqu'au point de rupture.

Selon l'invention,  $w_r$  satisfait à la relation  
 $0,1.10^5 J/m^3 < w_r < 150.10^5 J/m^3$ , de préférence  
 $0,5.10^5 J/m^3 < w_r < 150.10^5 J/m^3$  et de préférence encore  
15  $1.10^5 J/m^3 < w_r < 150.10^5 J/m^3$ .

Les copolymères selon l'invention peuvent aussi être définis comme étant des copolymères tels que au moins deux des paramètres mécaniques définis ci-dessus se trouvent dans les plages indiquées  
20 ci-dessus.

Les copolymères selon l'invention peuvent enfin être des copolymères dont les trois paramètres mécaniques énumérés ci-dessus satisfont à la fois aux relations mentionnées.

25 Chaque séquence du copolymère, selon l'invention, est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce  
30 copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Selon l'invention, le copolymère comprend au moins deux séquences, ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes. Avantageusement, l'écart des températures de transition vitreuse entre ces deux séquences, ayant des températures de transition vitreuse différentes, est généralement de 40 à 120°C, de préférence de 40 à 110°C et, de préférence encore, de 40°C à 100°C.

La masse moyenne en nombre du copolymère est généralement de 10 000 à 500 000, de préférence de 50 000 à 200 000.

Avantageusement, la proportion de la séquence de Tg supérieure égale à 20°C est de 99 % à 40% du polymère, de préférence de 95 à 55 % et, de préférence encore de 90 à 50 %.

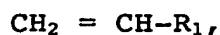
Avantageusement, la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C a une température Tg de 20 à 200°C, de préférence de 20 à 170°C, de préférence encore de 20 à 150°C.

La séquence dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 20°C, qui est un homopolymère ou un copolymère, est, de préférence, issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse, supérieures ou égales à 20°C.

De préférence encore, la séquence, dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 20°C, est un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure à 20°C).

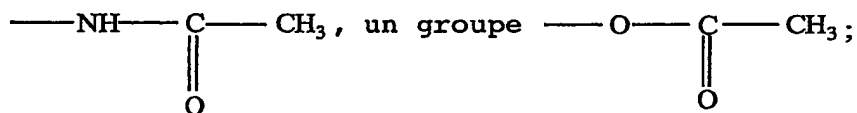
Les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C et dont est ou sont issue(s), de préférence, la ou les séquences de  $T_g \geq 20^\circ\text{C}$  du copolymère de l'invention sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants :

- les composés vinyliques de formule :



10

où  $\text{R}_1$  est un groupe hydroxyle ; un groupe



15

un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_8$  ; un groupe aryle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{20}$  ; un groupe aralkyle en  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{30}$  (groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ) tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique, ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, et lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être

20

25

éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

Des exemples de monomères vinyliques sont le  
5 vinylcyclohexane, le styrène ; et l'acétate de vinyle.

- Les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ ,

où  $\text{R}_2$  est un groupe tertiobutyle ; un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_8$  ; un groupe aryle en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$  ; un groupe aralkyle en  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{30}$  (groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ) ; un  
10 groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle pouvant  
15 être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs  
20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

25 Des exemples de monomères acrylate sont les acrylates de t-butylcyclohexyle, de tertiobutyle, de t-butylbenzyle de furfuryle et d'isobornyle ;

- les méthacrylates de  
formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_3$ ,

30 où  $\text{R}_3$  est un groupe alkyle de 1 à 4C, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe méthyle, éthyle,

propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ; un groupe

5 cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub> ; un groupe aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> ; un groupe aralkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un

10 groupe hétérocyclylalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, ou hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis

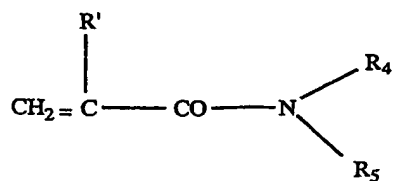
15 parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être

20 éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F).

Des exemples de monomères méthacrylate sont les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de n-butyle, d'isobutyle, de t-butylcyclohexyle, de t-butylbenzyle,

25 et d'isobornyle ;

- les (méth)acrylamides de formule :





où R' désigne H ou -CH<sub>3</sub>, et où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou  
5 un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyle.

Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le  
10 N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide.

Les monomères préférés parmi tous ceux cités ci-dessus sont choisis parmi les acrylates de furfuryle, d'isobornyle de tertibutyle de  
15 t-butylcyclohexyle, de t-butylbenzyle, les méthacrylates de méthyle, de n-butyle, d'éthyle, d'isobutyle, le styrène, l'acétate de vinyle et le vinylcyclohexane.

La séquence de température de transition  
20 vitreuse supérieure ou égale à 20°C peut, outre les monomères indiqués ci-dessus, dits « monomères principaux », et dont la température de transition vitreuse Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 20°C, comprendre un ou plusieurs  
25 autres monomères différents appelés monomères additionnels, qui ont, pour se distinguer des monomères « principaux », une Tg de l'homopolymère correspondant inférieure à 20°C.

Ce ou ces monomères additionnels sont, bien  
30 sûr, choisis de façon à ce que la Tg de la séquence soit supérieure ou égale à 20°C.

Ainsi, une séquence de Tg adéquate, supérieure ou égale à 20°C, pourra être formée d'un copolymère, ce polymère étant constitué d'un premier monomère ou monomère principal dont la Tg de  
5 l'homopolymère correspondant est dans la plage de 20°C à 200°C, et d'un second monomère ou monomère additionnel dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de moins de 20°C à -100°C.

Par exemple, on pourra combiner dans le  
10 copolymère formant la séquence un monomère « principal » de Tg (de l'homopolymère correspondant) égal à 100°C, à raison de 80 % en poids, et un monomère de Tg égal à -70°C, à raison de 20 % en poids, et la séquence résultante aura une Tg en poids de 50°C.

15 Ces monomères additionnels qui ont donc une Tg de l'homopolymère équivalent, strictement inférieure à 20°C sont choisis parmi des acrylates, méthacrylates, (méth)acrylamide, composés vinyliques et allyliques. Ainsi, les monomères additionnels peuvent-ils être  
20 choisis parmi les monomères suivants :

- les hydrocarbures éthyléniques de 2 à 10 C, tels que l'éthylène, l'isoprène, et le butadiène ;

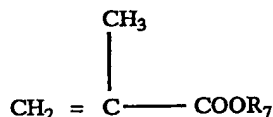
- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_6$ ,  $\text{R}_6$  représentant un groupe alkyle de 1 à 12 C linéaire ou  
25 ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis  
30 parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F),

. des exemples de groupes  $R_6$  sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, hydroxyéthyle, hydroxypropyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, et méthoxypropyle,

.  $R_6$  peut être aussi un alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$ -POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE,

.  $R_6$  peut être encore un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;

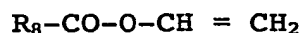
- les méthacrylates de formule :



15

$R_7$  représentant un groupe alkyle de 3 à 12 C linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ; des exemples de groupes  $R_2$  sont hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, méthoxyéthyle, méthoxypropyle, éthoxyéthyle, POE (polyoxyéthylène avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois) et alkyl ( $C_1$  à  $C_{30}$ )-POE (avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois) ;

- les esters de vinyle de formule :



5            où  $R_8$  représente un groupe alkyle de 2 à 12 C linéaire ou ramifié ;

- des exemples de tels esters de vinyle sont : le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle,  
10 et le néododécanoate de vinyle.

- Les éthers de vinyle et d'alkyle de 1 à 12 C, tels que l'éther de vinyle et de méthyle, et l'éther de vinyle et d'éthyle.

- Les N-alkyl (1 à 12 C) acrylamides, tels  
15 que le N-octylacrylamide.

Les monomères, particulièrement préférés, sont : l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'éthylhexyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle.

20            Ce ou ces monomères additionnels sont présents généralement en une quantité inférieure ou égale à 50 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 45 % en poids et, de préférence encore, inférieure ou égale à 40 % en poids du poids total de  
25 la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C.

Avantageusement, le copolymère, selon l'invention, comprend au moins une séquence hydrophile qui comprend des monomères hydrophiles.

30            La séquence hydrophile peut être définie comme étant une séquence hydrosoluble ou hydrodispersible.

Le polymère formant la séquence est hydrosoluble s'il est soluble dans l'eau, à raison d'au moins 5 % en poids, à 25°C.

Le polymère formant la séquence est hydrodispersible, s'il forme à une concentration de 5 %, à 25 %, une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1  $\mu$ m et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

La séquence hydrophile est, de préférence, la séquence dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 20°C, mais il peut s'agir aussi d'une séquence dont la température de transition vitreuse est inférieure à 20°C.

On sait que les monomères hydrophiles dont les homopolymères présentent une température de transition vitreuse inférieure à 20°C ne sont pas courants.

De ce fait, la séquence hydrophile, dans le cas où il s'agit d'une séquence de Tg inférieure à 20°C, est nécessairement un copolymère.

Cette séquence hydrophile comprend donc alors un ou plusieurs monomère(s) hydrophile(s) dont les homopolymères correspondants ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 20°C et un ou plusieurs autres monomère(s) non hydrophile(s) choisis notamment parmi ceux dont les homopolymères ont des Tg inférieures à 20°C.

La proportion des différents monomères hydrophiles et non hydrophiles étant choisie de préférence pour que l'ensemble de la séquence constituée par un copolymère ait une Tg inférieure à 20°C. Lorsque la séquence hydrophile a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C, elle comprend généralement de plus de 70 à 100 %, et de préférence de 80 à 100 %, de monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures ou égales à 20°C.

Lorsque la séquence hydrophile a une température de transition vitreuse inférieure à 20°C, elle comprend généralement de 10 % à 70 %, de préférence de 20 % à 65 % de monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères correspondants sont supérieures ou égales à 20°C.

Dans le cas préféré où la séquence hydrophile est la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C, celle-ci sera constituée d'une proportion majoritaire de monomères hydrophiles qui ont donc une température Tg de l'homopolymère correspondant supérieure ou égale à 20°C, et d'une proportion minoritaire de monomères dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure à 20°C.

De préférence encore, la séquence hydrophile de Tg supérieure ou égale à 20°C est un homopolymère constitué exclusivement de monomères hydrophiles de Tg supérieure ou égale à 20°C.

Des exemples de monomères hydrophiles dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure à

20°C incluent les monomères cationiques, les monomères anioniques et les monomères non ioniques :

Des exemples de monomères cationiques sont :

- la 2-vinylpyridine ;
  - 5        - la 4-vinylpyridine ;
  - le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) ;
  - le méthacrylate de diéthylaminoéthyle (DEAMEA) ;
  - 10       - le diméthylaminopropylacrylamide ; et
- les sels de ceux-ci, qu'il s'agisse de sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, ou de sels d'acide organique.

Ces acides organiques peuvent comporter un ou  
15 plusieurs groupes carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par  
20 exemple sous la forme de groupes hydroxyles.

Un exemple d'acide à groupe alkyle est l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Un exemple de polyacide est l'acide téréphtalique.

25       Des exemples d'hydroxyacides sont l'acide citrique et l'acide tartrique.

Des exemples de monomères anioniques sont :

- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide  
30 itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique ;

- l'acide styrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci.

Le neutralisant peut être une base minérale,  
5 tel que LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, une base organique, par exemple une amine primaire, secondaire ou tertiaire, telle qu'une alkylamine primaire comme l'amino-2-méthyl-2-propanol, secondaire ou tertiaire.

Des exemples de monomères non-ioniques sont :

10 - les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle a de 2 à 4 atomes de C, en particulier le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ;

- les vinylactames ; les (méth)acrylamides, les (méth)acrylamides de N-alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, comme  
15 l'acrylamide d'isobutyle ; et les (méth)acrylates de polysaccharide comme l'acrylate de saccharose.

Il est à noter que même si le copolymère comprend une séquence hydrophile, le copolymère global n'est pas forcément hydrophile.

20 Les copolymères peuvent comprendre deux blocs ayant une Tg  $\geq$  20°C et un ou deux blocs ayant une Tg < 20°C.

Les copolymères éthyléniques, séquencés, linéaires selon l'invention sont choisis parmi :

25 - des copolymères biséquencés ;  
- des copolymères triséquencés ;  
- des copolymères polyséquencés ayant plus de trois séquences.

Dans le cas des copolymères polyséquencés  
30 (multiblocs), dans lesquels au moins un bloc répond au critère de Tg supérieure ou égale à 20°C. Les autres



blocs ou séquences ont alors une Tg inférieure à 20°C et supérieure ou égale à -100°C.

Les copolymères selon l'invention peuvent être préparés par polymérisation par voie anionique.

5 De préférence, toutefois, les copolymères, selon l'invention, sont dans un premier mode obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée, mais ils peuvent aussi, selon un second mode, être obtenus par polymérisation radicalaire classique.

10

Premier mode :

Les copolymères blocs ou séquencés selon l'invention sont de préférence obtenus par  
15 polymérisation radicalaire contrôlée, décrite notamment dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1.

La polymérisation radicalaire contrôlée  
20 permet de réduire les réactions de désactivation de l'espèce radicalaire en croissance, en particulier l'étape de terminaison, réactions qui, dans la polymérisation radicalaire classique, interrompent la croissance de la chaîne polymérique de façon  
25 irréversible et sans contrôle.

Afin de diminuer la probabilité des réactions de terminaison, il a été proposé de bloquer de façon transitoire et réversible, l'espèce radicalaire en croissance, en formant des espèces actives dites  
30 "dormantes" sous forme de liaison de faible énergie de dissociation.

Ainsi, la polymérisation peut être effectuée selon la technique de transfert d'atome, ou par réaction avec un nitroxyde, ou bien encore selon la technique de "reversible addition-fragmentation chain transfer".

La technique de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, aussi connue sous l'abréviation ATRP, consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-halogénure (en présence de complexe métal/ligand). Ce type de polymérisation se traduit par un contrôle de la masse des polymères formés et par un faible indice de polydispersité.

D'une manière générale, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes s'effectue par polymérisation d'un ou de plusieurs monomères polymérisables par voie radicalaire, en présence :

- d'un amorceur ayant au moins un atome d'halogène transférable, ;
- d'un composé comprenant un métal de transition susceptible de participer à une étape de réduction avec l'amorceur et une chaîne polymérique "dormante" ; et
- d'un ligand pouvant être choisi parmi les composés comprenant un atome d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S), susceptibles de se coordonner par une liaison  $\sigma$  audit composé comprenant un métal de transition, la formation de liaisons directes entre ledit composé comprenant un métal de transition et le polymère en formation étant évitées.

L'atome d'halogène est de préférence un atome de chlore ou de brome.

Ce procédé est en particulier décrit dans la demande WO 97/18247 et dans l'article de Matyjasewski  
5 et al. publié dans JACS, 117, page 5614 (1995).

La technique de polymérisation radicalaire par réaction avec un nitroxyde consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-O NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> pouvant être,  
10 indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle ayant de 2 à 30 atomes de carbone ou formant l'un et l'autre, avec l'atome d'azote, un cycle ayant de 4 à 20 atomes de carbone, comme par exemple un cycle 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyle. Cette technique de  
15 polymérisation est notamment décrite dans les articles "Synthesis of nitroxy-functionalized polybutadiène by anionic polymerization using a nitroxy-functionalized terminator", publié dans *Macromolecules* 1997, volume 30, pages 4238 - 4242, et "Macromolecular engineering  
20 via living free radical polymerizations" publié dans *Macromol. Chem. Phys.* 1998, vol. 199, pages 923 - 935, ou bien encore dans la demande WO-A-99/03894.

La technique de polymérisation RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer)  
25 consiste à bloquer l'espèce radicalaire en croissance sous forme de liaison de type C-S. On utilise pour cela des composés dithio comme des thiobenzoates, des dithiocarbamates ou des disulfures de xanthanes. Cette technique est notamment décrite dans la demande  
30 WO-A-98/58974 et dans l'article "A more versatile route to block copolymers and other polymers of complexe

architecture by living radical polymerization : the RAFT process", publié dans *Macromolecules*, 1999, volume 32, pages 2 071-2 074.

5                    Deuxième mode :

Les polymères blocs ou séquencés selon l'invention peuvent également être obtenus en utilisant la technique de polymérisation radicalaire  
10 classique en effectuant la coulée des monomères de façon séquencée. Dans ce cas, seul le contrôle de la nature des séquences est possible (pas de contrôle des masses).

Il s'agit de polymériser dans un premier  
15 temps un monomère M1 dans un réacteur de polymérisation; de suivre, par cinétique, sa consommation dans le temps puis quand M1 est consommé à environ 95% alors d'introduire un nouveau monomère M2 dans le réacteur de polymérisation.

20                    On obtient ainsi facilement un polymère de structure bloc de type M1-M2.

L'invention concerne également les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques comprenant le copolymère de structure spécifique, tel qu'il a été  
25 décrit ci-dessus.

Généralement, ces compositions contiennent de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du copolymère selon l'invention.

30                    Ces compositions cosmétiques, selon l'invention, comprennent, outre lesdits polymères, un

milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

5 De manière générale, il faut considérer que l'ensemble de la composition est physiologiquement acceptable.

Ledit milieu, physiologiquement acceptable, comprend généralement un solvant approprié,  
10 physiologiquement acceptable, dans lequel le copolymère, selon l'invention, se trouve sous forme dissoute ou dispersée.

La composition peut ainsi comprendre, en tant que solvant formant une phase hydrophile, de l'eau ou  
15 un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la  
20 diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le penthylène glycol, et les polyéthylène glycols. La phase hydrophile peut, en outre, contenir des éthers en C<sub>2</sub> et des aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydrophiles. L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles  
25 peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 % à 90 % (notamment 0,1 % à 90 %) en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0 % à 60 % en poids (notamment 0,1 % à 60 % en poids).

30 La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras

liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de

triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables). Ces solvants peuvent être présents généralement en une teneur allant de 0 à 90 %, de préférence de 0,1 à 90 %, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer les esters de l'acide acétique comme l'acétate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'amyle, de méthoxy-2-éthyle, l'acétate d'isopropyle; les cétones comme la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone ; les hydrocarbures comme le toluène, le xylène, l'hexane, l'heptane ; les aldéhydes ayant de 5 à 10 atomes de carbone ; les éthers ayant au moins 3 atomes de carbones ; et leurs mélanges.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut



contenir de 0 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de

cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre  
5 d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

10 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane  
15 recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple  
20 le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de  
25 préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est  
30 fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly- $\beta$ -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres

solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

5 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou  
10 substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment  
15 émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de  
20 pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut  
25 s'agir d'une pâte anhydre.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des  
30 constituants utilisés, notamment de leur solubilité

dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour  
5 le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les produits pour les lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels  
10 que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

La composition selon l'invention peut être également un produit capillaire, notamment pour le  
15 maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les  
20 laques ou spray.

Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme  
25 vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsque l'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

L'invention va maintenant être décrite, en  
30 référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

L'invention va maintenant être décrite dans les exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

5                    Exemples

Dans l'exemple 1 suivant, on prépare un copolymère polystyrène-b-polyméthacrylate de butyle par polymérisation par voie anionique.

10                   Les exemples 2 et 3 sont des exemples de compositions cosmétiques incluant le copolymère préparé dans l'exemple 1.

Exemple 1

15

Réactifs utilisés

Les monomères sont purifiés par distillation sur  $\text{CaH}_2$  et stockés sous azote.

20                   Le monomère M1 est le styrène ( $M = 104$ ) sur les chaînes duquel seront fixé un motif 1,1-diphényléthylène ( $M = 180$ ) par chaîne, afin de donner un anion vivant.

                  Le monomère M2 est le méthacrylate de butyle  
25                   ( $M = 142$ ).

                  Le solvant utilisé est le tétrahydrofuranne (THF).

                  L'amorceur est le sec-butyllithium ( $M = 64$ ).

Mode opératoire

On utilise un réacteur flambé, sous argon, muni d'une agitation et d'un thermomètre.

5 Le solvant est transféré par le biais d'un septum, à l'aide d'une seringue.

L'amorceur, en solution dans le THF, est introduit au goutte à goutte à  $-30^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à ce qu'une couleur rouge s'installe.

10 Le monomère M1 distillé est additionné à l'aide d'une ampoule.

La polymérisation a lieu durant 15 min. à  $-78^{\circ}\text{C}$ .

15 L'anion vivant de polystyrène réagit ensuite avec le 1,1-diphényléthylène pendant 15 min. à  $-78^{\circ}\text{C}$ , afin de fixer un motif diphényléthylène par chaîne.

Puis, le deuxième monomère M2 est ajouté. Il polymérise durant 1 h à  $-78^{\circ}\text{C}$ , à l'extrémité du PS vivant.

20 La réaction est stoppée par ajout de méthanol.

Le polymère est précipité dans un mélange méthanol/eau : 70/30 à  $-30^{\circ}\text{C}$ .

25 Le polymère est ensuite séché pendant 2 jours.

On utilise les quantités suivantes de réactifs :

- amorceur (sec-butyllithium) :  $1.10^{-2}$  mol = 0,64 g ;

30 - monomère 1 (styrène) :  $70.10^{-2}$  mol = 72,80 g ;

- 1,1-diphényléthylène :  $1.10^{-2}$  mol = 1,8 g ;
- monomère 2 (méthacrylate de butyle) :  $30.10^{-2}$  mol = 42,6 g.

Le copolymère selon l'invention qui est  
5 obtenu comporte une séquence polystyrène de Tg égale à 100°C, et une séquence de poly(méthacrylate de butyle) de Tg égale à 24°C.

#### 10 Détermination des masses et du rapport des séquences

- La masse moléculaire est déterminée par chromatographie en phase gazeuse (GPC) dans le THF avec un détecteur réfractométrique et des colonnes standard,  
15 avec un étalon polystyrène.

- Le pourcentage des deux séquences est déterminé par RMN 1H.

- La masse moléculaire en nombre Mn du copolymère préparé ci-dessus est de 107 300 ; le  
20 rapport  $DP_n = M_w/M_n = 1,05$  et le pourcentage en poids de polystyrène par rapport au poids total est de 70 %.

#### 25 Caractérisation des propriétés mécaniques du copolymère obtenu

Le copolymère préparé ci-dessus est dissous dans de la méthyléthylcétone pour mesurer ses propriétés mécaniques : modèle de YOUNG (E), déformation à la rupture ( $\epsilon_r$ ), et énergie déformation à la rupture ( $w_r$ ), par les méthodes décrites en détail  
30 plus haut.



On obtient les résultats suivants :

- $E = 1\,300\text{ MPa}$  ;
- $\epsilon_r = 2\%$  ;
- $w_r = 4.10^5\text{ J/m}^3$ .

5

### Exemple 2

Dans cet exemple, on prépare un « spray » en dissolvant le polymère préparé dans l'exemple 1 dans  
10 l'éthanol, à raison de 6 % en poids.

La composition est ensuite appliquée sur une chevelure.

On obtient ainsi une coiffure présentant une bonne tenue dans le temps et non collante. La  
15 composition appliquée est, en outre, moins fragile qu'une laque classique contenant un polymère non conforme à l'invention.

### Exemple 3

20

On dissout le polymère de l'exemple 1 dans l'acétate d'éthyle, à raison de 25 % en poids.

On obtient ainsi un vernis dont l'usure est diminuée par rapport à un vernis solvant classique  
25 contenant un polymère non conforme à l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Copolymère éthylénique séquencé, linéaire, comprenant :

- 5                   - au moins deux séquences présentant des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes ;  
                  - au moins une de ces séquences ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C ;

10                   ledit polymère ayant, en outre, des paramètres mécaniques qui satisfont à au moins l'une parmi les trois conditions suivantes :

- un module d'YOUNG  $E$ , tel que :  
                             $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$  ;  
15                   - une déformation à la rupture  $\epsilon_r$ , telle que :  
                             $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$  ;  
                  - une énergie de déformation à la rupture  $w_r$ , telle que :  $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ .

20                   2. Copolymère selon la revendication 1, dont les paramètres mécaniques satisfont à au moins deux des conditions édictées.

                  3. Copolymère selon la revendication 2, qui a :

- un module d'YOUNG  $E$ , tel que :  
25                    $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$  ; et  
                  - une déformation à la rupture  $\epsilon_r$ , telle que :  
                             $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ .

                  4. Copolymère selon la revendication 2, qui a :

- 30                   - un module d'YOUNG  $E$ , tel que :  
                             $500 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$  ; et

- une énergie de déformation à la rupture  $w_r$ , telle que :  $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ .

5. Copolymère selon la revendication 2, qui a :

- 5                   - une déformation à la rupture  $\epsilon_r$ , telle que :  
                   $5 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$  ; et  
                  - une énergie de déformation à la rupture  $w_r$ ,  
telle que :  $0,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ .

6. Copolymère selon la revendication 1, dont  
10 les paramètres mécaniques satisfont à la fois aux trois conditions édictées.

7. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, qui est un polymère filmogène.

8. Copolymère selon l'une quelconque des  
15 revendications 1 à 4 et 6, dans lequel le module d'YOUNG satisfait à la relation  
 $600 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$ , de préférence  
 $800 \text{ MPa} \leq E \leq 2\,000 \text{ MPa}$ .

9. Copolymère selon l'une quelconque des  
20 revendications 1 à 3, 5 et 6, dans lequel  $\epsilon_r$  satisfait à la relation  $8 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ , de préférence  
 $10 \% \leq \epsilon_r \leq 50 \%$ .

10. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 4 à 6, dans lequel  $w_r$  satisfait à  
25 la relation  $0,5.10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ , de préférence  $1.10^5 \text{ J/m}^3 < w_r < 150.10^5 \text{ J/m}^3$ .

11. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'écart des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) entre les deux  
30 séquences ayant des températures de transition vitreuse différentes est de 40 à 120°C.

12. Copolymère selon la revendication 11, dans lequel l'écart des températures de transition vitreuse (Tg) entre les deux séquences ayant des températures de transition vitreuse différentes est de  
5 40 à 110°C.

13. Copolymère selon la revendication 12, dans lequel l'écart des températures de transition vitreuse (Tg) entre les deux séquences ayant des températures de transition vitreuse différentes est de  
10 40 à 100°C.

14. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dont la masse moyenne en nombre est de 10 000 à 500 000, de préférence de 50 000 à 200 000.

15 15. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C est de 99 à 40 % en masse du copolymère.

20 16. Copolymère selon la revendication 15, dans lequel la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C est de 95 à 55 %, de préférence 90 à 50 % en masse du copolymère.

25 17. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dont la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C a une Tg de 20°C à 200°C.

30 18. Copolymère selon la revendication 17, dont la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C a une Tg de 20 à 170°C, de préférence de 20 à 150°C.

19. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dont la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C, qui est un homopolymère ou un copolymère, est issue en totalité ou en partie de un  
 5 ou plusieurs monomères, qui sont tels que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 20°C.

20. Copolymère selon la revendication 19,  
 10 dans lequel la séquence dont la température de transition vitreuse est supérieure ou égale à 20°C est un homopolymère constitué par un seul type de monomère de  $T_g \geq 20^\circ\text{C}$ .

21. Copolymère selon la revendication 19 ou  
 15 la revendication 20, dans lequel les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

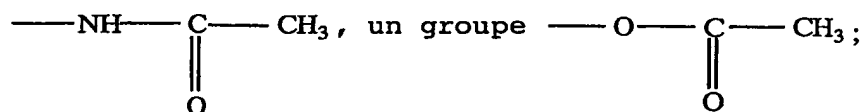
- les composés vinyliques de formule :

20



où  $\text{R}_1$  est un groupe hydroxyle ; un groupe

25



un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_8$  ; un groupe aryle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{20}$  ; un groupe aralkyle en  $\text{C}_7$  à  $\text{C}_{30}$  (groupe alkyle en

C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes

5 cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique, ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés

10 dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, et lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles et

15 les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;

- les acrylates de formule CH<sub>2</sub> = CH-COOR<sub>2</sub>,  
où R<sub>2</sub> est un groupe tertibutyle ; un groupe cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub> ; un groupe aryle en C<sub>6</sub> à C<sub>20</sub> ; un groupe aralkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>30</sub> (groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>) ;

20 un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyl de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle

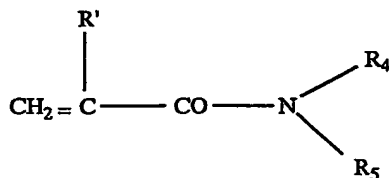
25 pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou

30 plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être

éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;

- les méthacrylates de  
5 formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_3$ ,  
où  $\text{R}_3$  est un groupe alkyle de 1 à 4 C, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs  
10 substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ; un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_8$  ; un groupe aryle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{20}$  ; un groupe aralkyle en  $\text{C}_7$  à  $\text{C}_{30}$  (groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ) ; un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant  
15 un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S ; un groupe hétérocyclylalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel qu'un groupe furfuryle ; lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocyclylalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou  
20 plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifié dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits  
25 groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) ;

- les (méth)acrylamides de formule :



où R' désigne H ou CH<sub>3</sub>, et où R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>  
 5 identiques ou différents représentent chacun un atome  
 d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de  
 carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle,  
 t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou  
 isononyle.

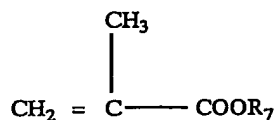
10 22. Copolymère selon la revendication 21,  
 dans lequel les monomères dont les homopolymères ont  
 des températures de transition vitreuse supérieures ou  
 égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates de  
 furfuryle, d'isobornyle, de tertibutyle, de t-butyl  
 15 cyclohexyle, de t-butylbenzyle, les méthacrylates de  
 méthyle, de n-butyle, d'éthyle, d'isobutyle, le  
 styrène, l'acétate de vinyle, et le vinylcyclohexane.

23. Copolymère selon l'une quelconque des  
 revendications 19, 21 et 22, dans lequel la séquence de  
 20 température de transition vitreuse supérieure ou égale  
 à 20°C, comprend, outre le ou les monomères dont les  
 températures de transition vitreuse des homopolymères  
 préparés à partir de ceux-ci sont supérieures ou égales  
 à 20°C, un ou plusieurs autres monomères différents ou  
 25 monomères additionnels dont les Tg des homopolymères  
 correspondants sont inférieures à 20°C.



24. Copolymère selon la revendication 23, dans lequel le ou lesdits monomères additionnels sont choisis parmi :

- les hydrocarbures éthyléniques de 2 à 10 C, tels que l'éthylène, l'isoprène, et le butadiène ;
- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_6$ ,  $\text{R}_6$  représentant un groupe alkyle de 1 à 12 C linéaire ou ramifié, à l'exception de groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), ou  $\text{R}_6$  est un alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  - POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou  $\text{R}_6$  est un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène ;
- les méthacrylates de formule :



$\text{R}_7$  représentant un groupe alkyle de 3 à 12 C linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle pouvant en outre être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les

groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les esters de vinyle de formule :



où  $R_8$  représente un groupe alkyle de 2 à 12 C linéaire ou ramifié ;

- les éthers de vinyle et d'alkyle de 1 à  
10 12 C, tels que l'éther de vinyle et de méthyle, et l'éther de vinyle et d'éthyle ;

- les N-alkyl (1 à 12 C) acrylamides, tels que le N-octylacrylamide.

25. Copolymère selon la revendication 23 ou  
15 la revendication 24, dans lequel le ou lesdits monomères additionnels sont présents dans une quantité inférieure ou égale à 50 % en poids de la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C.

26. Copolymère selon la revendication 25,  
20 dans lequel le ou lesdits monomères additionnels sont présents dans une quantité inférieure ou égale à 45 % en poids, de préférence inférieure ou égale à 40 % en poids de la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C.

27. Copolymère selon l'une quelconque des  
25 revendications 23 à 26, dans lequel la séquence de Tg supérieure ou égale à 20°C est formée d'un copolymère constitué d'un premier monomère dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de 20°C à 200°C, et d'un second monomère ou monomère  
30 additionnel dont la Tg de l'homopolymère correspondant est dans la plage de moins de 20°C à -100°C.

28. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, comprenant au moins une séquence hydrophile qui comprend des monomères hydrophiles.

29. Copolymère selon la revendication 28,  
5 dans lequel ladite séquence hydrophile est la séquence de température de transition vitreuse supérieure ou égale à 20°C.

30. Copolymère selon la revendication 28,  
dans lequel la séquence hydrophile est une séquence de  
10 température de transition vitreuse inférieure à 20°C.

31. Copolymère selon la revendication 28,  
dont la séquence hydrophile comprend un ou plusieurs  
monomère(s) hydrophile(s) dont les homopolymères  
correspondants ont des températures de transition  
15 vitreuse supérieures ou égales à 20°C et un ou  
plusieurs autres monomère(s) non hydrophile(s)  
choisi(s) notamment parmi ceux dont les homopolymères  
ont des Tg inférieures à 20°C.

32. Copolymère selon la revendication 29 et  
20 la revendication 31, dans lequel la séquence hydrophile  
comprend de 70 à 100 %, de préférence de 80 à 100 %, de  
monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères  
correspondants sont supérieures ou égales à 20°C.

33. Copolymère selon la revendication 30 et  
25 la revendication 31, dans lequel la séquence hydrophile  
comprend de 10 à 70 %, de préférence de 20 à 65 %, de  
monomères hydrophiles dont les Tg des homopolymères  
correspondants sont supérieures ou égales à 20°C.

34. Copolymère selon l'une quelconque des  
30 revendications 28 à 33, dans lequel les monomères  
hydrophiles sont choisis parmi les monomères

cationiques, les monomères anioniques et les monomères non ioniques.

35. Copolymère selon la revendication 34, dans lequel les monomères cationiques sont choisis  
5 parmi la 2-vinylpyridine ; la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) ; le méthacrylate de diéthylaminoéthyle (DEAMEA) ; le diméthylaminopropylacrylamide ; et les sels de ceux-ci.

36. Copolymère selon la revendication 34,  
10 dans lequel les monomères anioniques sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide sytrènesulfonique, l'acide acrylamidopropanesulfonique,  
15 l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphonique, et les sels de ceux-ci.

37. Copolymère selon la revendication 34, dans lequel les monomères non-ioniques sont choisis parmi :

- 20 - les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle ont le groupe alkyle a de 2 à 4 atomes de carbone, en particulier le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle ;  
- les vinylactames ;  
- les (méth)acrylamides et les N-alkyl (C<sub>1</sub> à  
25 C<sub>4</sub>) - (méth)acrylamides comme l'isobutylacrylamide ;  
- les (méth)acrylates de polysaccharides, comme l'acrylate de saccharose.

38. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, choisi parmi les copolymères  
30 biséquencés, les copolymères triséquencés et les

copolymères polyséquencés ayant plus de trois séquences.

39. Copolymère selon la revendication 38, qui est un copolymère polyséquencé, dans lequel deux  
5 séquences ont une Tg supérieure ou égale à 20°C et les autres séquences ont une Tg inférieure à 20°C et supérieure ou égale à -100°C.

40. Composition cosmétique comprenant le copolymère selon l'une quelconque des revendications 1  
10 à 39.

41. Composition cosmétique selon la revendication 40, contenant de 0,1 à 60 % en poids, de préférence de 0,5 % à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40 % en poids du copolymère.

42. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 et 41, comprenant outre ledit copolymère un milieu physiologiquement acceptable, dans lequel le copolymère se trouve sous forme dissoute ou dispersée.

43. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 42, dans laquelle le milieu physiologiquement acceptable comprend un ou plusieurs solvants appropriés formant une phase hydrophile choisis parmi l'eau et les mélanges d'eau et de  
25 solvant(s) organique(s) hydrophile(s), tels que les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le  
30 propylène glycol, le sorbitol, le penthyène glycol, et les polyéthylène glycols.

44. Composition selon la revendication 43, dans laquelle la phase hydrophile contient, en outre, des éthers en C<sub>2</sub> et des aldéhydes en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub> hydrophiles.

5                   45. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 44, dans laquelle ledit milieu physiologiquement acceptable comprend, en outre, une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale,  
10 végétale, minérale ou synthétique.

46. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 45, comprenant, en outre, un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

15                   47. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 46, dans laquelle ledit milieu physiologiquement acceptable comprend, en outre, un ou plusieurs agents auxiliaires de filmification choisis parmi les agents plastifiants et  
20 les agents de coalescence.

48. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 47, comprenant, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes  
25 pulvérulentes, comme les pigments, les nacres et les paillettes.

49. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 48, comprenant, en outre, des charges.

30                   50. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 49, comprenant, en

outre, un ou plusieurs ingrédient(s) couramment utilisé(s) en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants  
5 ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

10 51. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 50, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-  
15 huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte  
20 anhydre.

52. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 51, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un produit capillaire, tel qu'une laque ou un shampoing.

25 53. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 40 à 52, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage, telle qu'un vernis à ongles.

30 54. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application

sur les matières kératiniques d'une composition selon l'une des revendications 40 à 53.

55. Utilisation du copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, pour améliorer le pouvoir coiffant et la tenue d'une laque de cheveux.

56. Utilisation du copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, pour augmenter l'adhérence et la résistance à l'usure d'un vernis à ongles.

57. Utilisation du copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, pour améliorer la tenue d'une composition de maquillage.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/04068

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F293/00 C08F297/02 A61K7/06 A61K7/043 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 40628 A (GOODRICH CO B F) 13 July 2000 (2000-07-13) the whole document	1-39
A	US 5 314 962 A (OTSU TAKAYUKI ET AL) 24 May 1994 (1994-05-24) column 2, line 60 -column 5, line 49; examples	1-39
A	EP 0 921 170 A (ATOCHEM ELF SA) 9 June 1999 (1999-06-09) claims 1-9; examples	1-39
A	US 6 288 173 B1 (BARKAC KAREN A ET AL) 11 September 2001 (2001-09-11) the whole document	1-39
	--/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2003

Date of mailing of the international search report

06/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCI/FR 02/04068

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 266 062 A (DU PONT) 4 May 1988 (1988-05-04) examples 8,9 ----	1
A	EP 0 992 514 A (ATOCHEM ELF SA) 12 April 2000 (2000-04-12) page 11, line 16 ----	1
A	DE 196 02 540 A (BASF AG) 31 July 1997 (1997-07-31) the whole document ----	1
A	US 4 030 512 A (GAETANI QUINTINO ET AL) 21 June 1977 (1977-06-21) the whole document -----	40-52

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04068

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0040628	A	13-07-2000	AU 2384100 A BR 9916716 A CA 2356751 A1 CN 1337974 T EP 1141056 A1 JP 2002534540 T WO 0040628 A1	24-07-2000 04-06-2002 13-07-2000 27-02-2002 10-10-2001 15-10-2002 13-07-2000
US 5314962	A	24-05-1994	JP 1026619 A JP 2553134 B2 DE 3878959 D1 DE 3878959 T2 EP 0286376 A2	27-01-1989 13-11-1996 15-04-1993 14-10-1993 12-10-1988
EP 0921170	A	09-06-1999	FR 2771747 A1 EP 0921170 A1	04-06-1999 09-06-1999
US 6288173	B1	11-09-2001	AU 6047700 A BR 0012106 A EP 1185571 A2 JP 2003501517 T WO 0075791 A2	28-12-2000 12-03-2002 13-03-2002 14-01-2003 14-12-2000
EP 0266062	A	04-05-1988	US 4732955 A AT 62256 T AU 595375 B2 AU 7895487 A BR 8705000 A CA 1290885 A1 DE 3769077 D1 DK 509387 A EP 0266062 A1 GR 3001747 T3 JP 63097608 A NO 874053 A ZA 8707351 A	22-03-1988 15-04-1991 29-03-1990 31-03-1988 24-05-1988 15-10-1991 08-05-1991 30-03-1988 04-05-1988 23-11-1992 28-04-1988 30-03-1988 30-05-1989
EP 0992514	A	12-04-2000	FR 2784111 A1 AU 5987899 A CN 1251841 A EP 0992514 A1 EP 1119585 A1 WO 0020469 A1 JP 2000109512 A JP 2002526610 T KR 2000028845 A US 6509428 B1	07-04-2000 26-04-2000 03-05-2000 12-04-2000 01-08-2001 13-04-2000 18-04-2000 20-08-2002 25-05-2000 21-01-2003
DE 19602540	A	31-07-1997	DE 19602540 A1 AU 1593997 A CN 1209817 A DE 59700372 D1 WO 9727233 A1 EP 0876414 A1 ES 2135977 T3 JP 2000504043 T US 6239226 B1	31-07-1997 20-08-1997 03-03-1999 30-09-1999 31-07-1997 11-11-1998 01-11-1999 04-04-2000 29-05-2001

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04068

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4030512	A	21-06-1977	LU 71577 A1	11-11-1976
			BE 837121 A1	29-06-1976
			CA 1062161 A1	11-09-1979
			CH 610759 A5	15-05-1979
			DE 2558928 A1	08-07-1976
			FR 2296402 A1	30-07-1976
			GB 1512280 A	24-05-1978
-----				

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des ☐ Internationale No

PCT/FR 02/04068

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F293/00 C08F297/02 A61K7/06 A61K7/043 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00 40628 A (GOODRICH CO B F) 13 juillet 2000 (2000-07-13) le document en entier	1-39
A	US 5 314 962 A (OTSU TAKAYUKI ET AL) 24 mai 1994 (1994-05-24) colonne 2, ligne 60 -colonne 5, ligne 49; exemples	1-39
A	EP 0 921 170 A (ATOCHEM ELF SA) 9 juin 1999 (1999-06-09) revendications 1-9; exemples	1-39
A	US 6 288 173 B1 (BARKAC KAREN A ET AL) 11 septembre 2001 (2001-09-11) le document en entier	1-39
	----	
	-----	

-/--



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 avril 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/05/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meulemans, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: , Internationale No  
PCT/FR 02/04068

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 266 062 A (DU PONT) 4 mai 1988 (1988-05-04) exemples 8,9 ----	1
A	EP 0 992 514 A (ATOCHM ELF SA) 12 avril 2000 (2000-04-12) page 11, ligne 16 ----	1
A	DE 196 02 540 A (BASF AG) 31 juillet 1997 (1997-07-31) le document en entier ----	1
A	US 4 030 512 A (GAETANI QUINTINO ET AL) 21 juin 1977 (1977-06-21) le document en entier -----	40-52

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Internationale No

PCT/FR 02/04068

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0040628	A	13-07-2000	AU 2384100 A	24-07-2000
			BR 9916716 A	04-06-2002
			CA 2356751 A1	13-07-2000
			CN 1337974 T	27-02-2002
			EP 1141056 A1	10-10-2001
			JP 2002534540 T	15-10-2002
			WO 0040628 A1	13-07-2000
US 5314962	A	24-05-1994	JP 1026619 A	27-01-1989
			JP 2553134 B2	13-11-1996
			DE 3878959 D1	15-04-1993
			DE 3878959 T2	14-10-1993
			EP 0286376 A2	12-10-1988
EP 0921170	A	09-06-1999	FR 2771747 A1	04-06-1999
			EP 0921170 A1	09-06-1999
US 6288173	B1	11-09-2001	AU 6047700 A	28-12-2000
			BR 0012106 A	12-03-2002
			EP 1185571 A2	13-03-2002
			JP 2003501517 T	14-01-2003
			WO 0075791 A2	14-12-2000
EP 0266062	A	04-05-1988	US 4732955 A	22-03-1988
			AT 62256 T	15-04-1991
			AU 595375 B2	29-03-1990
			AU 7895487 A	31-03-1988
			BR 8705000 A	24-05-1988
			CA 1290885 A1	15-10-1991
			DE 3769077 D1	08-05-1991
			DK 509387 A	30-03-1988
			EP 0266062 A1	04-05-1988
			GR 3001747 T3	23-11-1992
			JP 63097608 A	28-04-1988
			NO 874053 A	30-03-1988
			ZA 8707351 A	30-05-1989
EP 0992514	A	12-04-2000	FR 2784111 A1	07-04-2000
			AU 5987899 A	26-04-2000
			CN 1251841 A	03-05-2000
			EP 0992514 A1	12-04-2000
			EP 1119585 A1	01-08-2001
			WO 0020469 A1	13-04-2000
			JP 2000109512 A	18-04-2000
			JP 2002526610 T	20-08-2002
			KR 2000028845 A	25-05-2000
			US 6509428 B1	21-01-2003
DE 19602540	A	31-07-1997	DE 19602540 A1	31-07-1997
			AU 1593997 A	20-08-1997
			CN 1209817 A	03-03-1999
			DE 59700372 D1	30-09-1999
			WO 9727233 A1	31-07-1997
			EP 0876414 A1	11-11-1998
			ES 2135977 T3	01-11-1999
			JP 2000504043 T	04-04-2000
			US 6239226 B1	29-05-2001

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De Internationale No

PCT/FR 02/04068

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4030512	A	21-06-1977	LU 71577 A1 11-11-1976
			BE 837121 A1 29-06-1976
			CA 1062161 A1 11-09-1979
			CH 610759 A5 15-05-1979
			DE 2558928 A1 08-07-1976
			FR 2296402 A1 30-07-1976
			GB 1512280 A 24-05-1978
<hr/>			